

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-074586

(43)Date of publication of application : 17.03.1998

(51)Int.Cl.

H05B 33/26

(21)Application number : 09-195744

(71)Applicant : EASTMAN KODAK CO

(22)Date of filing : 22.07.1997

(72)Inventor : HUNG LIANG-SUN  
TANG CHING W

(30)Priority

Priority number : 96 681680

Priority date : 29.07.1996

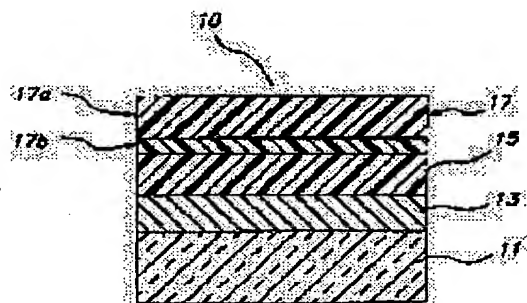
Priority country : US

**(54) TWO LAYER ELECTRON INJECTION ELECTRODE USED IN ELECTROLUMINESCENCE DEVICE**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electron injection electrode with high efficiency by selecting a fluoride layer so that two layers are operated as an electron injection contact and two layers provide stability to air corrosion.

**SOLUTION:** An EL device 10 has a substrate 11, a hole injection electrode 13, an organic EL layer 15, and an electron injection electrode 17 in order. The electron injection electrode 17 contains a fluoride layer 17a and a conductive overlay layer 17b. The substrate 11 is a glass substrate. When the electrode 13 is biased in positive, the electrode 13 injects holes in the organic EL layer 15. The electrode 13 is an optically transparent conducting oxide layer or a thin metal layer in order that light is allowed to cross the organic EL layer 15 and the substrate 11. The organic EL layer 15 has a monolayer operating as a light emitting unit or a multilayer containing a light emitting layer and a carrier confining layer. When the electron injecting electrode 17 is biased in negative, the electrode 17 injects electrons in the organic EL layer 15. The electron injection electrode 17 contains a thin layer 17a and a thick layer 17b. The fluoride is selected from alkali fluorides and alkali earth fluorides.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-74586

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月17日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

H 0 5 B 33/26

識別記号

序内整理番号

F I

H 0 5 B 33/26

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-195744

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月22日

(31) 優先権主張番号 6 8 1 6 8 0

(32) 優先日 1996年7月29日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー  
アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ  
チェスター, ステイト ストリート343

(72) 発明者 リャンーサン ハン

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14580,  
ウェブスター, トマス・マリア・サークル  
20

(72) 発明者 チン ダブリュ タン

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14625,  
ロチェスター, パーク・レーン 176

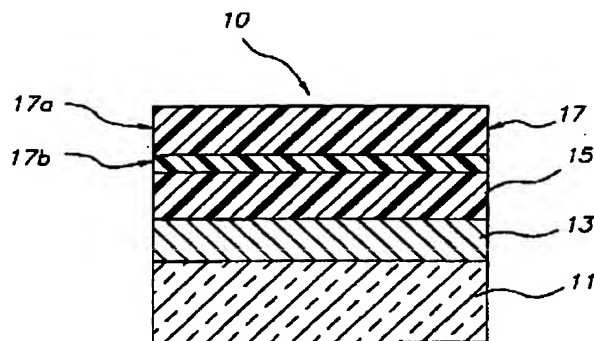
(74) 代理人 弁理士 伊東 忠彦 (外1名)

(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネセンスデバイスで用いられる二層電子注入電極

(57) 【要約】

【課題】 エレクトロルミネセンスデバイス用の効率の良い電子注入電極を提供する。

【解決手段】 陽極と、エレクトロルミネセンス層と、陰極とからなるエレクトロルミネセンスデバイス。陰極はエレクトロルミネセンス層に接触するフッ化物層と、フッ化物層に接触する導電層とからなり、フッ化物層の厚さは2層が電子注入接触として動作し、2層は大気の腐食に対する安定性を提供するように選択される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陽極と、エレクトロルミネセンス層と、陰極とからなり、該陰極は 2 層構造を有するエレクトロルミネセンスデバイスであって、

- a) エレクトロルミネセンス層に接触するフッ化物層と；
- b) 該フッ化物層に接触する導電層とからなり、
- c) フッ化物層の厚さは 2 層が電子注入接触として動作し、2 層は大気の大気に対する安定性を提供するよう

に選択されるエレクトロルミネセンスデバイス。

【請求項 2】 順に、基板と、透明な導電性ホール注入陽極と、有機エレクトロルミネセンス層と、有機エレクトロルミネセンス層と接触する陰極とを有し、陰極は：

- a) 有機層に接触するフッ化物層と；
- b) フッ化物層にわたる導電性オーバーコート層とからなり、
- c) フッ化物層の厚さは 2 層が電子注入接触として動作し、2 層は大気の大気に対する安定性を提供するよう

に選択されるエレクトロルミネセンスデバイス。

【請求項 3】 単結晶半導体基板と、

基板上の導電性層と 0.3 から 5.0 nm の範囲の厚さのオーバーレイフッ化物層とを含む 2 層電極と；有機エレクトロルミネセンス層と；4.1 eV より大きい値の仕事関数を有するホール注入透明電極とからなるエレクトロルミネセンスデバイス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】 関連する出願の相互参照

Hung 等により同時に出願された米国特許出願 08/681734、"Transparent Electron Injecting-Electrode for Use in an Electroluminescent Device" 及び Hung 等により同時に出願された米国特許出願 08/681565、"Bilayer Electrode on a N-type Semiconductor" の開示を参考として引用する。

## 【0002】

【発明の属する技術分野】 本発明はエレクトロルミネセンス構造で用いられる有機 LED デバイスと共に用いられる特に効率的な二層電子注入電極に関する。

## 【0003】

【従来の技術】 発光ダイオード (LED) 又はエレクトロルミネセンス (EL) デバイスの製造に対する有機材料の使用に大きな関心が集まっている。最良のデバイス性能を達成するよう有機材料に電子を注入するために低い仕事関数を有する材料を用いることが望ましい。しかしながら低仕事関数を有する金属は大気による酸化を常に被る。例えば Mg は 3.7 eV の仕事関数を有し、電子インジェクタのよい候補である。MgAg のようなその合金は有機 EL 装置で一般に用いられているが、それ

らは腐食耐性に乏しい。2 層陰極は電子移動有機層及び薄いアルミニウム外側層の隣の薄いリチウム-アルミニウム層と共に用いられてきた。しかしながらリチウムはまたよく知られているように湿気と反応して水酸化リチウムを形成し、二酸化炭素と反応して炭酸リチウムを形成する。

【0004】 表示器への応用に対して有機デバイスの配列がドライバ電子素子及び画素スイッチング素子を含む半導体基板上に含まれる能動アドレッシング表示パネルを製造することが望ましい。Si のような半導体ウェーハが基板として用いられるときに基板を通した光放出は基板が不透明なために阻止される。故にこれらの基板上に製造される有機 EL パネルは表面放出、即ち放出が基板から離れて方向付けられる必要がある。この構成は EL デバイスの上の電極が光透過性であり、下の電極が基板と適合する必要がある。通常の光透過性電極はインジウム錫酸化物 (ITO) 及び Au の薄い金属層である。これらの高い仕事関数の材料をホールインジェクタとして上に有することで低い仕事関数を有する金属は電子注入をなす下の電極を形成する必要がある。しかしながら半導体基板に隣接して低い仕事関数の材料は Si と高い反応性を有するか又は早い拡散種として振る舞うかのいずれかであり、斯くして潜在的にデバイス性能に影響する。故に低仕事関数の材料以外の新たな材料が Si 基板と適合する安定な電子注入電極を製造するために必要とされる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的はエレクトロルミネセンスデバイス用の効率の良い電子注入電極を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 この目的は陽極と、エレクトロルミネセンス層と、陰極とからなり、該陰極は 2 層構造を有し：

- a) エレクトロルミネセンス層に接触するフッ化物層と；
  - b) フッ化物層に接触する導電層とからなり、
  - c) フッ化物層の厚さは 2 層が電子注入接触として動作し、2 層は大気の大気に対する安定性を提供するよう
- に選択されるエレクトロルミネセンスデバイスにより達成される。

【0007】 特に本発明が有機エレクトロルミネセンスデバイスで実施されるときにはそのデバイスは、基板と、透明な導電性ホール注入陽極と、有機 EL 層と、有機 EL 層と接触する電子注入電極とを有し、電子注入電極は：

- a) 有機エレクトロルミネセンス層に接触するフッ化物層と；
- b) フッ化物層に接触する導電層とからなり、
- c) フッ化物層の厚さは 2 層が電子注入接触として動

作し、2層は大気腐食に対する安定性を提供するように選択される。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】図1を参照するに本発明によるELデバイス10は順に基板11、ホール注入電極13、有機層構造15、電子注入電極17を有する。一番上の電極はフッ化物層17aと導電性オーバーレイ層17bを含む。基板11はガラス基板である。それはベア又は多結晶シリコンの層に覆われている。ある応用では基板の一部分はELデバイスに対して基板11として用いられ、一方で多結晶シリコンコートされたウェーハの残りはドライバ、スイッチ、又は他の電子デバイスを形成するために処理されう。

【0009】ホール注入電極13はこの電極が正にバイアスされるときにホールを有機EL層に注入する。それは光がこの層及び基板を横切ることを許容するために光学的に充分透明な導電性酸化物又は薄い金属層のいずれかである。適切な金属酸化物はインジウム錫酸化物、アルミニウム又はインジウムをドーブされた酸化亜鉛、酸化錫、マグネシウム-インジウム酸化物、カドミウム-錫酸化物を含む。適切な金属は金、銀、ニッケル、パラジウム、プラチナを含む。望ましい金属酸化物及び金属は蒸発、スパッタリング、レーザーアブレーション、化学蒸着により堆積される。金属酸化物層に対して50から1000nmの範囲の厚さはホール注入器として有用であり、好ましくは100から500nmであり；金属層に対して5から50nmの範囲の厚さが有用であり、好ましくは10から30nmである。

【0010】有機層構造15は光放出器として動作する単層又は光放出及びキャリア閉じ込め（コンファインメント）層を含む多層構造のいずれかを有する。例えば有用な構造はジアミン層及びドーブされない又はドーブされたAlq層を含む。光放出器用に用いられる他の適切な材料はポリ（パラフェニレンビニレン）（PPV）のような共役ポリマー；PPVコポリマー；誘導体；ポリ（3-アルキルチオフェン）；ポリ（3-オクチルチオフェン）；ポリ（パラフェニレン）；ここで参考として引用する米国特許第5294869及び5151629号に開示されるような蛍光色素又は顔料又はそれらの重合バインダ内での混合物を含む。有機層構造15は熱蒸発又は溶液からのスピンコーティングにより調整される。

【0011】電子注入電極17は電極が負にバイアスされるとき電子を有機ELに注入する。それは薄いフッ化物層17a及び厚い導電性オーバーレイ層17bを含む。本発明に記載された例1、2はフッ化物はアルカリフッ化物及びアルカリ土類フッ化物の群から選択される。導電性の外側の層は金属元素、合金、及び他の導電性材料の群から選択される。

【0012】図2を参照するに本発明のELデバイス2

0は順に基板21、電子注入電極23、有機層構造25、ホール注入電極27を有する。電子注入電極23はフッ化物層23aと導電層23bを含む。基板21はSi, Ge, GaAs, GaP, GaN, GaSb, InAs, InP, InSbまたは $Al_xGa_{1-x}As$ からなる群から選択された単結晶半導体基板であり、ここでxは0から1である。基板21はドーブされた、軽度、重度にドーブされたもののいずれかでありうる。基板21はベア又はSi酸化物又はSiチッ化物いずれかのような誘電材料の層で覆われる。ある応用では半導体の一部分はエレクトロルミネセンスデバイス20用の基板21として用いられ、他方で半導体ウェーハの残りはドライバ、スイッチ、又は他の電子装置を形成するために処理されう。

【0013】電子注入電極23の大気腐食に対する良好な安定性は基板21と相互作用を示さないことと両立する。2層は薄いフッ化物層23aと厚い導電層23bとを含む。本発明で記載される例1、2はフッ化物がアルカリフッ化物及びアルカリ土類フッ化物の群から選択されうことを示す。導電層は金属元素、金属合金、導電性材料の群から選択されう。

【0014】本発明によればフッ化物層の厚さは0.3から5.0nmであり、好ましくは0.5から1.0nmである。厚さが0.3nm以下のときにはフッ化物層は連続にならず、故にその有機EL層への電子注入効率は減少する。厚さが5.0nm以上のときには2層を通して有機層に印加された電流は減少する。有用な導電層の厚さの範囲は1.0から1000nmであり、好ましくは50から500nmである。電子注入電極23は蒸発、スパッタリング、レーザーアブレーション、化学蒸着のような多くの従来技術の手段により堆積されう。

【0015】有機層構造25は光放出器として動作する単層又は光放出及びキャリア閉じ込め層を含む多層構造のいずれかを有する。この層の組成は図1の有機層15に対して記載されるのと類似である。電子注入電極27は透明導電性酸化物又は薄い金属層のいずれかであり、故に上面から光を放出することを許容する。適切な金属酸化物はインジウム錫酸化物、アルミニウム又はインジウムをドーブされた酸化亜鉛、酸化錫、マグネシウム-インジウム酸化物、カドミウム-錫酸化物を含む。材料は効率的なホール注入を提供するためにまた高い、即ち4.2eVより大きな仕事関数を有さなければならぬ。適切な金属は金、銀、ニッケル、パラジウム、プラチナを含む。薄い金属層がホールインジェクタとして用いられるときに透明なカプセル層が薄い金属及び有機EL層を湿気から保護するために必要である。望ましい金属酸化物及び金属は蒸発、スパッタリング、レーザーアブレーション、化学蒸着により堆積される。金属酸化物層に対して50から1000nmの範囲の厚さが有用であり、好ましくは100から500nmであり；金属

層に対して5から50nmの範囲の厚さが有用であり、好ましくは10から30nmである。

#### 【0016】

【実施例】以下の例は本発明の更なる理解のためのものである。

#### 例1

本発明の要求を満足する有機ELデバイスは以下のような方法で製造される：

a) インジウム錫酸化物を塗布された透明陽極は市販の表面活性剤で超音波処理され、脱イオン化水ですすがれ、トルエン蒸気で脱脂され、強い酸化剤に接触され

た。

【0017】 b) 15nm厚さのCuPc層は陽極上に堆積された。

c) 60nm厚さのホール移動NPB層はCuPc層上に堆積された。

d) 75nm厚さの電子移動Alq層はNPB層上に堆積された。

e) 0.5nm厚さのフッ化リチウム層がAlq層上に堆積された。

f) 120nm厚さのアルミニウム層がLiF層上に堆積された。

全ての材料はタンタルのボートから熱蒸発により調製された。

#### 例2

同じ材料及び処理過程がフッ化リチウム層がフッ化マグネシウム層又はフッ化カルシウム層に置き換えられたことを除き例1に記載されるように用いられた。

#### 例3

有機ELデバイスは以下のような方法で製造される：

a) インジウム錫酸化物を塗布された透明陽極は市販の表面活性剤で超音波処理され、脱イオン化水ですすがれ、トルエン蒸気で脱脂され、強い酸化剤に接触された。

【0018】 b) 15nm厚さのCuPc層は陽極上に堆積された。

c) 60nm厚さのホール移動NPB層はCuPc層上に堆積された。

d) 75nm厚さの電子移動Alq層はNPB層上に堆積された。

e) 120nm厚さのアルミニウム層がAlq層上に堆積された。

全ての材料はタンタルのボートから熱蒸発により調製された。

例4

同じ材料及び処理過程がアルミニウム層が原子比がMg:Ag=9:1である200nm厚さのMgAg層に置き換えられたことを除き例3に記載されるように用いられた。

【0019】 全てのデバイスは電圧/電流及び電流/光

励起の特性を決定するために正の電位を陽極に印加され、陰極は接地されて測定され、結果は図3に要約されている。プロットで横軸は0.1mW/cm<sup>2</sup>の光出力を発生するための駆動電圧を示し、縦軸はエレクトロルミネセンス効率を示す。アルミニウム陽極を有するデバイスは0.1mW/cm<sup>2</sup>の光出力を発生するために約12Vの駆動電圧を必要とし、これはMgAg陽極を有するデバイスのそれよりも実質的に高い。より高い駆動電圧の発生はEL効率を低下させる。差はAlの仕事関数(4.3eV)がMgのそれ(3.7eV)より大きいことによる。しかしながら驚くべきことにAl陽極でのデバイス性能はAlqとAlとの間に一から二のLiF, MgF<sub>2</sub>, 又はCaF<sub>2</sub>の単層が介装されることにより劇的に改善される。例えば2層カソード(Al/LiF)で駆動電圧は7.4Vに減少し、EL効率は0.028mW/cm<sup>2</sup>に増加する。結果はMgAg陽極を用いるよりも遥かによい。

【0020】 本発明はその好ましい実施例を特に参照して詳細に説明されてきたが、変更及び改良は本発明の精神及び範囲内で有効である。

#### 【0021】

【発明の効果】 Mg及びAgを共に蒸発させること(coevaporation)と酸化リチウム及びアルミニウムの順次の堆積の両方は基準陽極を形成するために用いられた。MgAgは酸化に敏感であり、直流電流の相互作用による腐食耐性に劣る。リチウムは湿気や二酸化炭素と反応して水酸化リチウム又は炭酸リチウムを形成する。対照的にアルカリ及びアルカリ土類金属フッ化物は非常に安定であり、ほとんどの物質との反応は熱力学的に阻止される。

【0022】 フッ化リチウムは優れた絶縁物質である。何故ならばそれは酸化物とフッ化物との間で12eVの最大バンドギャップエネルギーを有するからである。しかしながらフッ化リチウムは適切な金属層により裏打ちされた非常に薄い膜(数十オングストローム)の形態では効率的な電子インジェクタであることが本発明で開示される。開示された陰極を有する光放出ダイオードは低い動作電圧及び低い電流密度での高いデバイス効率を示す。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のエレクトロルミネセンスデバイスの実施例の概略図である。

【図2】 本発明のエレクトロルミネセンスデバイスの代替実施例の概略図である。

【図3】 2層陰極を用いたデバイス特性を示す。

#### 【符号の説明】

10、20 エレクトロルミネセンスデバイス

11、21 基板

13、27 ホール注入電極層

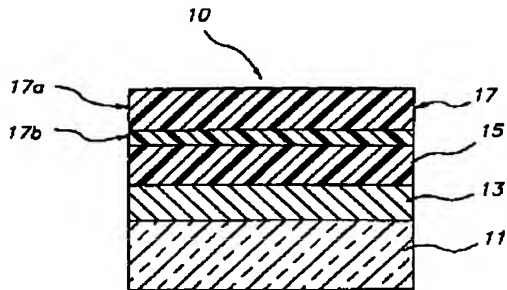
15、25 有機層構造

(5)

特開平10-74586

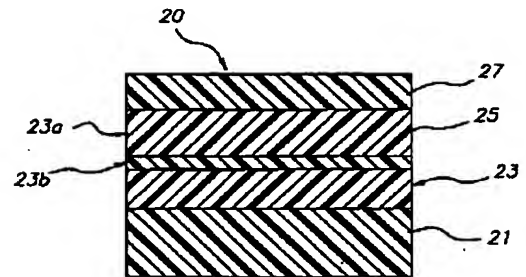
7  
17、23 電子注入電極  
17a、23a フッ化物層

【図1】

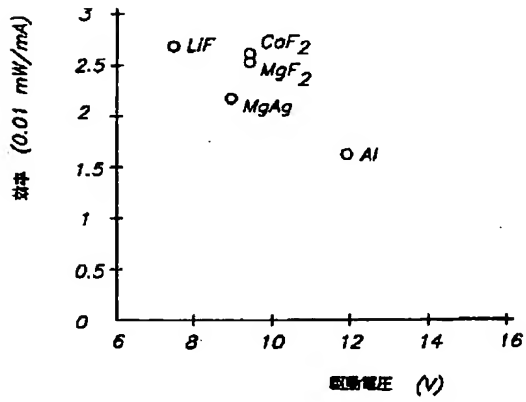


8  
17b 導電性オーバーレイ層  
23b 導電層

【図2】



【図3】



\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the electroluminescence device with which it becomes an anode plate and an electroluminescence layer from cathode, and this cathode has two-layer structure, and is a. A fluoride layer in contact with an electroluminescence layer;

b) It consists of a conductive layer in contact with this fluoride layer, and is c. Thickness of a fluoride layer is an electroluminescence device chosen so that stability [ as opposed to / two-layer operates as electron injection contact, and / atmospheric corrosion in two-layer ] may be offered.

[Claim 2] Having cathode in contact with a substrate, a transparent conductive hole impregnation anode plate, an organic electroluminescence layer, and an organic electroluminescence layer in order, cathode is :a. A fluoride layer in contact with an organic layer;

b) It consists of a conductive overcoat layer covering a fluoride layer, and is c. Thickness of a fluoride layer is an electroluminescence device chosen so that stability [ as opposed to / two-layer operates as electron injection contact, and / atmospheric corrosion in two-layer ] may be offered.

[Claim 3] A two-layer electrode and; organic electroluminescence layer containing a single crystal semiconductor substrate, a conductive layer on a substrate, and an overlay fluoride layer of thickness of the range of 0.3 to 5.0nm; an electroluminescence device which consists of a hole impregnation transparent electrode which has a work function of a larger value than 4.1eV.

---

[Translation done.]



## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001] The United States Patent applications 08/681565 for which the United States Patent applications 08/681734, "Transparent Electron Injecting-Electrode for Use in an Electroluminescent Device", Hung, etc. for which it applied to coincidence by the cross-reference Hung of related application etc. applied to coincidence, and the indication of "Bilayer Electrode on a N-type Semiconductor" are quoted as reference.

### [0002]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the especially efficient bilayer electron injection electrode used with the organic LED device used with electroluminescence structure.

### [0003]

[Description of the Prior Art] Big interests have gathered for use of the organic material to manufacture of a light emitting diode (LED) or an electroluminescence (EL) device. In order to pour an electron into an organic material so that the best device engine performance may be attained, it is desirable to use the material which has a low work function. However, the metal which has a low work function always receives oxidation by atmospheric air. For example, Mg has a 3.7eV work function and is the good candidate of an electronic injector. Although the alloy like MgAg is generally used with organic electroluminescence equipment, they are lacking in corrosion resistance. Two-layer cathode has been used with the thin lithium-aluminum layer of the next door of an electronic transition organic layer and a thin aluminum outside layer. However, a lithium reacts with moisture, forms a lithium hydroxide as known well again, reacts with a carbon dioxide and forms a lithium carbonate.

[0004] It is desirable to manufacture the active addressing display panel contained on the semiconductor substrate with which the array of an organic device contains a driver electronic device and a pixel switching element to the application to an indicator. Since the light emission through a substrate has the opaque substrate when a semiconductor wafer like Si is used as a substrate, it is prevented. Therefore, surface emission, i.e., emission, separates from a substrate, and the organic EL panel manufactured on these substrates needs to be oriented. The electrode on EL device is light transmission nature, and, as for this configuration, a lower electrode needs to suit with a substrate. The usual light transmission nature electrodes are an indium stannic acid ghost (ITO) and the thin metal layer of Au. The metal which has a low work function by having upwards by using the material of these high work functions as a hole injector needs to form the electrode of the bottom which makes electron injection. However, a semiconductor substrate is adjoined, and the material of a low work function is whether it has Si and high reactivity or to act as an early diffusion kind, and influences the device engine performance potentially thus. Therefore, it is needed in order that new materials other than the material of a low work function may manufacture Si substrate and the stable electron injection electrode with which it suits.

### [0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the efficient electron injection electrode for electroluminescence devices.

### [0006]

[Means for Solving the Problem] This purpose serves as an anode plate and an electroluminescence layer from cathode, this cathode has two-layer structure, and it is :a. Fluoride layer in contact with an electroluminescence layer;

b) It consists of a conductive layer in contact with a fluoride layer, and is c. It is attained by electroluminescence device by which thickness of a fluoride layer is chosen so that two-layer may operate as electron injection contact and two-layer may offer stability over atmospheric corrosion.

[0007] When especially this invention is carried out with an organic electroluminescence device, the device has an electron injection electrode in contact with a substrate, a transparent conductive hole impregnation anode plate, an organic electroluminescence layer, and an organic electroluminescence layer, and an electron injection electrode is :a. Fluoride layer in contact with an organic electroluminescence layer;

b) It consists of a conductive layer in contact with a fluoride layer, and is c. It is chosen so that two-layer may operate as electron injection contact and thickness of a fluoride layer may offer stability [ as opposed to atmospheric corrosion in two-layer ].

[0008]

[Embodiment of the Invention] With reference to drawing 1 , the EL device 10 by this invention has a substrate 11, the hole impregnation electrode 13, the organic layer structure 15, and the electron injection electrode 17 in order. The top electrode contains fluoride layer 17a and conductive overlay layer 17b. A substrate 11 is a glass substrate. It is covered with the layer of raise in basic waxes or polycrystalline silicon. Some substrates are used as a substrate 11 to EL device, and the remainder of the wafer by which the polycrystalline silicon coat was carried out by one side is processed in order to form a driver, a switch, or other electron devices, and it is sold at a certain application.

[0009] The hole impregnation electrode 13 injects a hole into an organic electroluminescence layer, when bias of this electrode is just carried out. Since it permits that light crosses this layer and substrate, it is either an optical sufficiently transparent conductive oxide or a thin metal layer. A suitable metallic oxide contains the zinc oxide which had an indium stannic acid ghost, aluminum, or an indium doped, tin oxide, a magnesium-indium oxide, and a cadmium-stannic acid ghost. A suitable metal contains gold, silver, nickel, palladium, and platinum. A desirable metallic oxide and a desirable metal are deposited by evaporation, sputtering, laser ablation, and chemical vacuum deposition. The thickness of the range of 50 to 1000nm is useful as hole transfer pipet to a metallic-oxide layer, it is 100 to 500nm preferably, the thickness of the range of 5 to 50nm is useful to; metal layer, and it is 10 to 30nm preferably.

[0010] The organic layer structure 15 has either of the multilayer structure containing the monolayer or the light emission, and the carrier \*\*\*\*\* layer (confinement) which operate as a light emission machine. For example, useful structure contains a diamine layer and the Alq layer doped or doped. Conjugation polymer;PPV copolymer; derivative; Pori (3-alkyl thiophene); Pori (3-octyl thiophene); Pori [ like Pori (PARAFENIREMBINIREN) (PPV) ] whose suitable materials of other used for light emission machines are (PARAFENIREN); the mixture within a fluorochrome which is indicated by United States Patent 5294869th quoted as reference here and No. 5151629, pigments, or those polymerization binders is included. The organic layer structure 15 is adjusted by heat evaporation or spin coating from a solution.

[0011] The electron injection electrode 17 pours an electron into organic electroluminescence, when bias of the electrode is carried out to negative. It contains thin fluoride layer 17a and thick conductive overlay layer 17b. A fluoride is chosen from the group of an alkali fluoride and an alkaline earth fluoride for Examples 1 and 2 indicated by this invention. The layer of a conductive outside is chosen from the group of a metallic element, an alloy, and other conductive materials.

[0012] With reference to drawing 2 , the EL device 20 of this invention has a substrate 21, the electron injection electrode 23, the organic layer structure 25, and the hole impregnation electrode 27 in order. The electron injection electrode 23 contains fluoride layer 23a and conductive layer 23b. A substrate 21 is a single crystal semiconductor substrate chosen from the group which consists of Si, germanium, GaAs, GaP and GaN, GaSb, InAs, InP, InSb, or AlX Ga1-X As, and x is 0 to 1 here. Although doped by

the doped seriousness which was doped slightly, a substrate 21 is either and it deals in it. A substrate 21 is covered in the layer of a dielectric material like raise in basic wages, Si oxide, or one of Si CHITSU ghosts. Some semiconductors are used as a substrate 21 for electroluminescence device 20, and on the other hand, the remainder of a semiconductor wafer is processed in order to form a driver, a switch, or other electronic instruments, and it is sold at a certain application.

[0013] The good stability over oxidation of the atmospheric air of the electron injection electrode 23 is compatible with a substrate 21 and an interaction not being shown. Two-layer contains thin fluoride layer 23a and thick conductive layer 23b. A fluoride being chosen from the group of an alkali fluoride and an alkaline earth fluoride, and dealing in Examples 1 and 2 indicated by this invention is shown. A conductive layer is chosen from the group of a metallic element, a metal alloy, and a conductive material, and it deals in it.

[0014] According to this invention, the thickness of a fluoride layer is 0.3 to 5.0nm, and is 0.5 to 1.0nm preferably. When thickness is 0.3nm or less, a fluoride layer does not become continuously, therefore the electron injection effectiveness to the organic electroluminescence layer decreases. When thickness is 5.0nm or more, the current impressed to the organic layer through two-layer decreases. The range of the thickness of a useful conductive layer is 10 to 1000nm, and is 50 to 500nm preferably. The electron injection electrode 23 is deposited with the means of evaporation, sputtering, laser ablation, and the conventional technology of many like chemical vacuum deposition, and it deals in it.

[0015] The organic layer structure 25 has either of the multilayer structure including the monolayer or the light emission, and the carrier confining layer which operate as a light emission machine. The presentation of this layer is similar to being indicated to the organic layer 15 of drawing 1. The electron injection electrode 27 is either a transparence conductivity oxide or a thin metal layer, therefore it permits emitting light from the upper surface. A suitable metallic oxide contains the zinc oxide which had an indium stannic acid ghost, aluminum, or an indium doped, tin oxide, a magnesium-indium oxide, and a cadmium-stannic acid ghost. A material must have a bigger work function than 4.2eV highly [ again ], in order to offer efficient hole impregnation. A suitable metal contains gold, silver, nickel, palladium, and platinum. It is required in order that a transparent capsule layer may protect a thin metal and an organic electroluminescence layer from moisture, when a thin metal layer is used as a hole injector. A desirable metallic oxide and a desirable metal are deposited by evaporation, sputtering, laser ablation, and chemical vacuum deposition. The thickness of the range of 50 to 1000nm is useful to a metallic-oxide layer, it is 100 to 500nm preferably, the thickness of the range of 5 to 50nm is useful to; metal layer, and it is 10 to 30nm preferably.

[0016]

[Example] The following examples are the things for the further understanding of this invention. The organic electroluminescence device with which are satisfied of the demand of example 1 this invention is :a manufactured by the following methods. It was ultrasonicated with the commercial surface active agent, and it is deionization water, rinsed, and was degreased with the toluene steam, and the transparence anode plate to which the indium stannic acid ghost was applied was contacted by the strong oxidizer.

[0017] b) The CuPc layer of 15nm thickness was deposited on the anode plate.

c) The hole migration NPB layer of 60nm thickness was deposited on the CuPc layer.

d) The electronic transition Alq layer of 75nm thickness was deposited on the NPB layer.

e) The lithium fluoride layer of 0.5nm thickness deposited on the Alq layer.

f) The aluminum layer of 120nm thickness deposited on the LiF layer.

All the materials were prepared by heat evaporation from the boat of a tantalum.

Example 2 -- the same material and the same processing process were used for the lithium fluoride layer so that it might be indicated by Example 1 except for having been transposed to the magnesium fluoride layer or the calcium-fluoride layer. An example of <U> 3 organic-electroluminescence device is :a manufactured by the following methods. It was ultrasonicated with the commercial surface active agent, and it is deionization water, rinsed, and was degreased with the toluene steam, and the transparence anode plate to which the indium stannic acid ghost was applied was contacted by the strong oxidizer.

- [0018] b) The CuPc layer of 15nm thickness was deposited on the anode plate.  
 c) The hole migration NPB layer of 60nm thickness was deposited on the CuPc layer.  
 d) The electronic transition Alq layer of 75nm thickness was deposited on the NPB layer.  
 e) The aluminum layer of 120nm thickness deposited on the Alq layer.

All the materials were prepared by heat evaporation from the boat of a tantalum.

Example 4 -- the same material and the same processing process were used [ the atomic ratio ] for the aluminum layer so that it might be indicated by Example 3 except for having been transposed to the MgAg layer of 200nm thickness which is Mg:Ag=9:1.

[0019] In order to determine the property of voltage / current and current / optical pumping, electropositive potential is impressed to all devices in an anode plate, cathode is grounded and measured, and the result is summarized by drawing 3 . Horizontal axes are 0.1 mW/cm<sup>2</sup> by plot. The driver voltage for generating an optical output is shown, and an axis of ordinate shows electroluminescence effectiveness. The devices which have an aluminum anode plate are 0.1 mW/cm<sup>2</sup>. Since an optical output is generated, the driver voltage of about 12 V is needed, and this is more substantially [ than that of a device which has a MgAg anode plate ] high. Generating of higher driver voltage reduces EL effectiveness. The work function (4.3eV) of aluminum depends a difference on it being larger than that (3.7eV) of Mg. However, the device engine performance in aluminum anode plate is dramatically improved by the surprising thing by infixing the monolayer of LiF of one to 2, MgF<sub>2</sub>, or CaF<sub>2</sub> between Alq and aluminum. For example, driver voltage decreases to 7.4V with a two-layer cathode (aluminum/LiF), and EL effectiveness is 0.028 mW/cm<sup>2</sup>. It increases. A result is [ using a MgAg anode plate rather than ] far good.

[0020] Although this invention has been explained to details especially with reference to the desirable example, modification and amelioration are effective at the pneuma of this invention, and within the limits.

[0021]

[Effect of the Invention] Both evaporating both Mg and Ag (coevaporation), lithium oxide, and the aluminum of sequential deposition were used in order to form a criteria anode plate. MgAg is sensitive to oxidation and inferior to the corrosion resistance by the interaction of a direct current. A lithium reacts with moisture and a carbon dioxide, and forms a lithium hydroxide or a lithium carbonate. By contrast, alkali and an alkaline-earth-metal fluoride are very stable, and the reaction with almost all material is prevented thermodynamically.

[0022] Lithium fluoride is the outstanding insulating material. That is because it has the 12eV maximum bandgap energy between an oxide and a fluoride. However, with the gestalt of the very thin film (dozens of Å) backed by the metal layer with suitable lithium fluoride, it is indicated by this invention that it is an efficient electronic injector. The light emitting diode which has the indicated cathode shows low operating voltage and the high device effectiveness in low current density.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

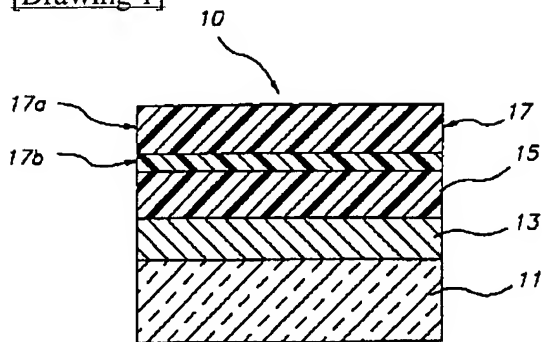
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

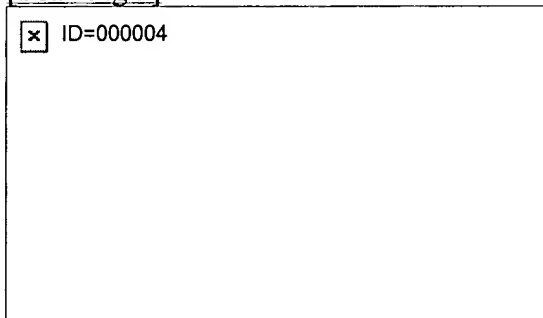
DRAWINGS

---

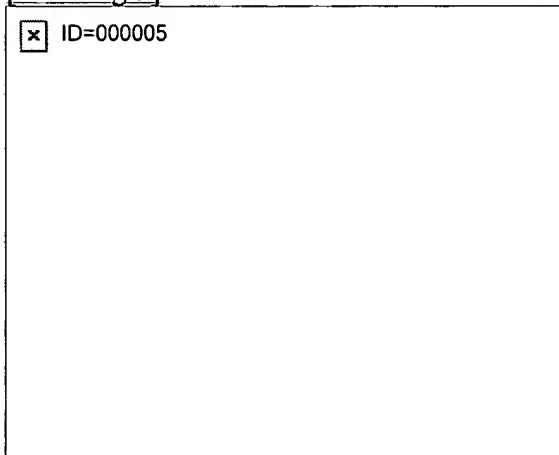
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



---

[Translation done.]